

JP00/402

4

27.01.00

明 证

REC'D 14 FEB 2000	
WIPO	PCT

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

09/646978

申 请 日: 99 01 28

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

申 请 号: 99 1 00285.7

申 请 类 别: 发明专利

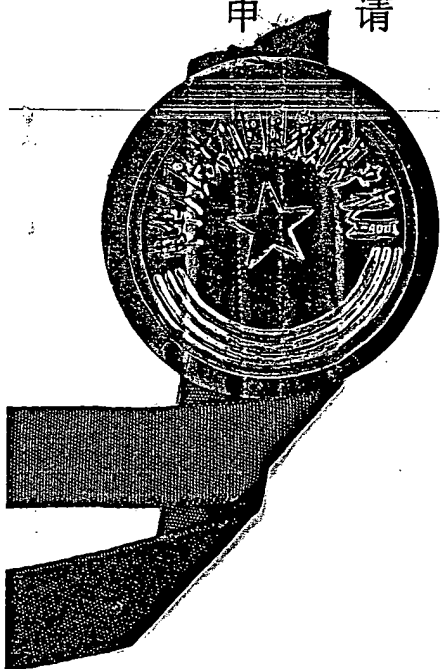
发 明 创 造 名 称: 发光材料及其制备方法

发明人或设计人: 郝庆隆 李鹏程 徐 谦 小棕厚

高景峰

申 请 人: 北京宏业亚阳荧光材料厂

凯密株式会社



中华人民共和国

国家知识产权局局长

姜 颖

99 年 04 月 12 日

权利要求书

1. 一种发光材料, 该材料含复相化合物晶体, 其化学式为 $(\text{Sr}, \text{Eu}, \text{Dy})_{0.95 \pm x}(\text{Al}, \text{B})_2\text{O}_{3.95 \pm x} \cdot (\text{Sr}, \text{Eu}, \text{Dy})_{4-x}(\text{Al}, \text{B})_{14}\text{O}_{25-x}$, 式中 x 为 0.01-0.1, B 元素含量为 0.2-1.0 wt%, Eu 为 0.5-3.0wt%, Dy 为 0.01-3.0wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的发光材料, 其特征在于所述复相化合物是由共生物相 $(\text{Sr}, \text{Eu}, \text{Dy})_{0.95 \pm x}(\text{Al}, \text{B})_2\text{O}_{3.95 \pm x}$ 和 $(\text{Sr}, \text{Eu}, \text{Dy})_{4-x}(\text{Al}, \text{B})_{14}\text{O}_{25-x}$ 组成的。

3. 根据权利要求 1 所述的发光材料, 其特征在于所述复相化合物中, Al-O 四面体和 Al-O 八面体同时存在。

4. 根据权利要求 1 所述的发光材料, 其特征在于所述复相化合物中, BO_3 三角形配位替代部分 Al-O 四面体。

5. 根据权利要求 1 所述的发光材料, 其特征在于所述复相化合物晶体中, 硼元素普遍存在。

6. 制备权利要求 1 所述发光材料的方法, 包括步骤:

(1) 称取先经粉碎研磨过的各原料, 混合均匀, 得混合料;

(2) 在还原条件下置混合料于容器中加热, 控制 850°C - 1200°C 加热 3 小时, 再保温 5-6 小时, 得烧结体;

(3) 停止加热烧结体, 自然降温, 至室温;

(4) 粉碎研磨烧结体, 得产品。

7. 根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于所述步骤 (2) 是用炭粉还原的。

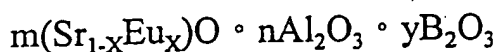
说明书

发光材料及其制备方法

本发明涉及发光材料及其制备方法,更具体地说,涉及以稀土元素作激活剂的长余辉无机发光材料及其制备方法。

发光材料可混入油墨或涂料中制成发光涂料,用在安全标志或钟表盘上。过去多用铜激活的硫化锌($\text{ZnS}:\text{Cu}$)作发光材料。尽管 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 在其发射光谱区内有较高的发光效率,但是它的辉度降低得非常迅速,凭人眼觉察的余辉时间仅有 20-30 分钟。如果将其暴露在潮湿环境的 UV 照射下时,还会发生分解变质,使该材料的体色变暗,所以 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 的户外使用受到极大的限制。人们一直在努力寻求 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 的最佳替代产品。

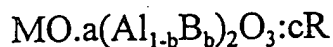
CN1053807A 公开了一种长余辉的发光材料,其表达式为



式中 $1 \leq m \leq 5$, $1 \leq n \leq 8$, $0.005 \leq y \leq 0.35$, $0.001 \leq x \leq 0.1$ 。

这种发光材料的余辉时间在 10-20 小时之间。

US5,376,303 公开了一种长余辉的磷光体。该磷光体是一种组合物,其组合物的表达式为:



式中, $0.5 \leq a \leq 10.0$,

$0.0001 \leq b \leq 0.5$, 和

$0.0001 \leq c \leq 0.2$,

MO 代表选自 MgO 、 CaO 、 SrO 和 ZuO 中的至少一种氧化物, R 代表 Eu 和选自 Pr、Nd、Dy 和 Tm 中的至少一种附加的稀土元素。

该专利制备出了一些磷光体,其中包括:

$\text{SrO} \cdot 2.10(\text{Al}_{0.952}\text{B}_{0.048})_2\text{O}_3 : 0.005\text{Eu}$, 0.020Dy (以下简称 A) 和 $\text{SrO} \cdot 1.025(\text{Al}_{0.976}\text{B}_{0.024})_2\text{O}_3 : 0.005\text{Eu}$, 0.015Dy (以下简称 B)。为评价其余辉时间和亮度,该专利分别采用余辉时间常数 (n) 和相对亮度 (对比物为 $\text{ZnS}:\text{Cu}$, C1) 来表示。测定的结果, A、B 磷光体和 $\text{ZnS}:\text{Cu}$, C1 的余辉时间常数分别为 0.94、0.86 和 1.26, 10 秒钟后的磷光亮度分别为 144、220

和 100, 而 20 分钟后的磷光亮度分别为 934、1320 和 100。

从上述专利公布的发光材料余辉时间和亮度数值不难看出, 这些材料较 ZnS:Cu, Cl 有明显提高, 但离实际应用尚有一定距离。

本发明的发明者们, 在采用铝酸盐为基质, 稀土元素 Eu 为激活剂制备发光材料方面, 曾进行过大量的研究工作。发现在此基础上, 加入适量的 B 和附加激活剂 Dy 可获得一种新型晶体结构的发光材料, 这种材料具有人们要求的长余辉时间和高亮度。

由此, 本发明的目的在于提供一种发光材料, 该材料具有长余辉、高亮度。

本发明的第二个目的在于提供一种用于制备上述发光材料的方法。

为完成本发明的任务, 采用如下技术方案。

一种发光材料, 其特征在于该发光材料含复相化合物晶体, 其化学式为: $(\text{Sr, Eu, Dy})_{0.95 \pm x}(\text{Al, B})_2\text{O}_{3.95 \pm x} \cdot (\text{Sr, Eu, Dy})_{4-x}(\text{Al, B})_{14}\text{O}_{25-x}$, 式中 x 为 0.01-0.1。

这种复相化合物具有新的晶体结构。它具有物相 $(\text{Sr, Eu, Dy})_{0.95 \pm x}(\text{Al, B})_2\text{O}_{3.95 \pm x}$ 和 $(\text{Sr, Eu, Dy})_{4-x}(\text{Al, B})_{14}\text{O}_{25-x}$, 这一结论是由中国地质大学材料科学系晶体结构与晶体化学研究室通过大量样品的 XRD (x 射线衍射) 分析技术得到的。另外, 在 XRD 的分析基础上, 再通过光学显微镜和电子探针分析技术, 以充分的理由证实上述两物相是共生的, 并且都具有发光功能。

在对本发明发光材料的物相鉴定过程中, 还采用了 x 光荧光分析、等离子光谱分析、电子探针以及 x 光光电子能谱等分析手段, 确定了复相化合物中 B 元素的重量百分比 (wt%) 一般为 0.2-1.0, Eu 和 Dy 的含量 Wt% 变化范围为: Eu 0.5-3.0, Dy 0.01-3.0。

元素 B 在晶体结构中普遍存在。它在晶体中既可能以 B-O 四面体配位形式存在, 又可能以 BO_3 三角形配位形式存在。其中 BO_3 三角形配位有可能替代部分 Al-O 四面体, 使得晶体结构产生不稳定性, 这是本发明发光材料的一个重要结构特征。

另外, 在本发明的复相化合物的晶体中, Al-O 四面体和 Al-O 八面

7
体同时存在，形成近似的六角环，环的空洞中充填着阳离子 Sr、Eu 和 Dy。
就晶体复合化合物整体而言，Al 过剩，(Sr, Eu, Dy) 缺失。

制备上述发光材料的方法，包括步骤：

- (1) 称取先经粉碎研磨过的各原料，混合均匀，得混合料；
- (2) 在还原条件下置混合料于容器中加热，控制 850°C – 1200°C 加热 3 小时，再保温 5–6 小时，得烧结体；
- (3) 停止加热烧结体，自然降温，至室温；
- (4) 粉碎研磨烧结体，得产品。

用于制备本发明发光材料的原料有 SrCO_3 、 Al_2O_3 、 H_3BO_3 、 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 。其中， Eu_2O_3 中的 Eu^{3+} 在烧结过程中被还原成 Eu^{2+} ，激活复相化合物使其具有发光性能。 Dy_2O_3 作为附加激活剂，用来加强激活剂 Eu_2O_3 的作用。

用于本发明中的术语“还原条件”，既指混合料用炭粉还原，又指混合料用体积比为 4:1 的氮与氢混合气还原。

制备出的发光材料体色是淡黄绿色的。在太阳光、荧光灯或其他人造光源照射激发下，发射光谱的主峰为 $505\text{ }\mu\text{m}$ ，显兰-绿色。对样品测试结果表明，本发明的发光材料在停止光源照射后 5 秒钟，能显示接近 8500mcd/m^2 的辉度。可视余辉时间在 80 小时以上，见表 1。由表 1 不难看出按本发明方法制备的发光材料在可视余辉时间上是优异的。

上述辉度的测定方法为：

把 0.2g 的试料放入 10mm 直径的塑料盘中，在室温和 25RH% 湿度下，用 15w 荧光灯垂直距离 20cm 照射 15 分钟，用辉度计(TOPCONBM-5, 日本 TOPCON 株式会社制)测量各试样在各时间点的辉度。

由于依据本发明方法制备的发光材料，在余辉时间上明显长于其他同类产品，所以本发明的发光材料更适于涂覆在停止照明或黑夜中有必要显示其位置的物品或安全标志上，如消防器材的消火栓、安全通道楼梯扶手、道路等。

举出以下实施例，仅为进一步说明本发明，而不是对本发明作任何的限制。

8

实施例 1

分别称取已经过粉碎研磨的 SrCO_3 372.89g, Al_2O_3 220.32g, H_3BO_3 12.616g, Eu_2O_3 2.42g, 和 Dy_2O_3 0.157g, 充分混合均匀。

把混合原料放入一容器内, 用炭粉覆盖, 升温, 用 3 小时从 850°C 升至 1200°C , 再保温 6 小时, 自然降温, 至室温, 粉碎研磨烧结体至全部通过 200 目筛, 得产品。

所得产品 30 秒钟的初始辉度为 $3850\text{mcd}/\text{m}^2$, 余辉时间为 85 小时。

所得产品化学式中的 $x=0.01$ 。

实施例 2

分别称取已经过粉碎研磨的 SrCO_3 409.79g, Al_2O_3 220.32g, H_3BO_3 12.616g, Eu_2O_3 2.96g, 和 Dy_2O_3 0.164g, 充分混合均匀。

把混合好的原料放入容器内, 用炭粉覆盖, 升温, 用 3 小时从 850°C 升至 1000°C , 再保温 6 小时, 自然降温, 至室温, 粉碎研磨烧结体至全部通过 200 目筛, 得产品。

所得产品 30 秒钟的初始辉度为 $3990\text{mcd}/\text{m}^2$, 余辉时间为 80 小时。

所得产品化学式中的 $x=0.1$ 。

表 1

辉度 (mcd/m^2) 测量与标差计算

时间	样品号					标差计算		
	1	2	3	4	5	平均值	标差	相对 标差
5s	8400	8450	8400	8500	8400	8430	45	0.5%
10s	7380	7570	7420	7610	7320	7460	125	1.8%
20s	5120	5130	4930	5170	4870	5044	135	2.7%
30s	4030	3960	3850	3990	3820	3930	91	2.3%
40s	3380	3230	3160	3310	3110	3238	110	3.4%
60s	2550	2490	2430	2490	2420	2476	53	2.1%
90s	1870	1820	1780	1830	1750	1810	47	2.6%
3min	1520	1470	1460	1480	1420	1470	36	2.4%
4min	870	850	840	840	820	844	18	2.1%
5min	760	740	720	730	700	730	22	3.0%
6min	630	630	610	610	590	614	17	2.8%
15min	330	310	300	310	290	308	15	4.9%
30min	160	150	140	140	130	144	12	8.3%
60min	70	70	60	60	60	64	5.5	8.6%
90min	50	40	40	50	40	44	5.5	12.5%
120min	40	40	30	40	30	36	5.5	15.3%
180min	20	30	20	20	20	22	4.5	20.5%
240min	20	20	10	20	20	18	4.5	25.0%
360min	20	10	10	20	10	14	5.5	36.6%
480min	10	10	10	10	10	10	0	0